

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-183745

(43)Date of publication of application : 12.11.1982

(51)Int.Cl. C07C 69/86
 C07C 68/06
 // B01J 27/08
 B01J 31/02
 B01J 31/04
 B01J 31/12
 B01J 31/22
 B01J 31/24

(21)Application number : 56-067824

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1981

(72)Inventor : WATANABE TOMOYA
 FUKUOKA SHINSUKE

(54) PRODUCTION OF CARBONIC ESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: The ester-interchange reaction between a carbonic alkyl ester and an aromatic hydroxy compound is conducted in the presence of a catalyst of a specific metal salt or its complex to produce the titled compound used to produce carbamic esters with industrial advantage.

CONSTITUTION: In the presence of a catalyst composed of at least one selected from compounds of copper family elements and their complexes and complexes of alkalimetals, zinc family elements, titanium family elements and iron family elements such as Li(acac) , Zr(acac)_4 , Fe(acac)_3 where acac is acetylacetone, the ester-interchange reaction between a carbonic ester such as dimethyl carbonate or methyl phenyl carbonate and an aromatic hydroxy compound such as phenol, α - and β -naphthol, cresol isomer, is conducted to produce a carbonic ester bearing at least one aryl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—183745

⑫ Int. Cl. ³ C 07 C 69/96 68/06 // B 01 J 27/08 31/02 31/04 31/12 31/22 31/24	識別記号 1 0 1	庁内整理番号 7055—4H 7059—4G 7059—4G 7059—4G 7059—4G 7059—4G 7059—4G	⑬ 公開 昭和57年(1982)11月12日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	---------------	---	--

(全 6 頁)

⑭ 炭酸エステル類の製造方法

⑮ 発明者 福岡伸典

⑯ 特 願 昭56—67824

倉敷市潮通3丁目13番1旭化成工業株式会社内

⑰ 出 願 昭56(1981)5月6日

⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑲ 発明者 渡辺智也

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

倉敷市潮通3丁目13番1旭化成工業株式会社内

⑳ 代理人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 炭酸エステル類の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 銅族金属の塩並びに錯体、アルカリ金属、亜鉛族金属、チタン族金属及び錳族金属の錯体から選ばれた1種又は2種以上からなる触媒の存在下に少なくとも1個のアシル基を有する炭酸エステル類を芳香族ヒドロキノン化合物と反応させ、エステル交換させることを特徴とする少なくとも1個のアシル基を有する炭酸エステル類の製造方法。

2. 触媒が1) 錯体、2) 錯体及び3) 錯体から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 触媒が1) $\text{Li}(\text{acac})$ 、2) $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 及び3) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [ここで acac はアセチルアセトン配位子である] から選ばれたものである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. ホスフィン類、キレート化剤又はアルカリ金属ハロゲン化物の少なくとも1種の共存下で行なう特許請求の範囲第1～3項記載の方法。

5. 助触媒的添加剤が、トリフェニルホスフィン、アセチルアセトン、塩化リチウムから選ばれる特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 触媒-助加剤組合せ触媒が、 $2\text{r}(\text{acac})_2$ 、 —LiCl 又は $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot \text{PPh}_3$ [acac は前記と同じ] である特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエステル交換による工業的に有利な炭酸アシルエステル類の製造方法に関し、さらに詳しくは特定の金属塩又は錯体を触媒に用いて、少なくとも1個のアシル基を含有する炭酸アルキルエステルから炭酸アルキルエステル類を製造する方法に関するものである。

炭酸アシルエステル類は、例えば第一アミンと反応させてイソシアネートの前駆体であるカル

ハイン酸エステル類を製造することができ、またビスフェノールAの如き芳香族ジヒドロキシン化合物と反応させることによつて芳香族ポリカーボネートを製造できるので、工業的に極めて有用な化合物である。

従来、このような炭酸アリールエステル類は、芳香族ヒドロキシン化合物をホスゲンと反応させることにより製造されているが、ホスゲンが腐蝕性であること及び反応に際して腐食性の強い塩化水素ガス又は塩酸が多量に生成することなどの理由から、ホスゲンを用いない炭酸アリールエステル類の製造が研究の対象となり、いくつかの提案がなされた。例えば、パラジウム触媒を用い酸素ガスの存在下に芳香族ヒドロキシン化合物と一酸化炭素を反応させる方法がある。この方法は比較的収率が良好であるが、高価なパラジウム触媒を使用すること及び爆発の危険を避けるために、一酸化炭素を大過剰に使用しなければならないことなどの不利があり、更に反応中に生成する水を除去するために乾燥剤を使用しなければならないので、工業

的に満足し得る方法ではない。また、炭酸アルキルエステル類を原料としてフェノール類とエステル交換反応させる方法も提案されている。例えば、パラジウム系触媒を用いて炭酸アルキレンエステルとフェノールを反応させる方法、ルイス酸又はアルコキシン金属触媒の存在下に炭酸アルキルエステルをフェノール類及びフェノールのカルボン酸エステルと反応させる方法あるいはメス化合物の存在下に炭酸アルキルエステルをフェノール類と反応させる方法などがあるが、いずれも目的物の収率が低く、生成物の分離や触媒の回収が容易でなく、更にはルイス酸の場合はその腐食性が問題となるなど、これらは工業的に実施するには克服されるべき課題となつている。

本発明者らは、このような実情にかんがみ、炭酸アルキルエステル類をエステル交換により炭酸アリールエステル類を製造する方法において、特に触媒に着目して多くの実験を行つた結果、従来知られた方法に比べてはるかに工業的に優れた方法を見出した。

すなわち、本発明の目的は、炭酸アルキルエステルを芳香族アルコールとエステル交換反応させて工業的に極めて有利に炭酸アリールエステルを製造する方法を提供することにある。

すなわち、本発明に従えば、周期律表の銅族金属の塩並びに銻、周期律表のアルカリ金属、亜鉛族金属、チタン族金属及び鉄族金属の銻体から選ばれた1種又は2種以上からなる触媒の存在下に少なくとも1個のアルキル基を有する炭酸エステル類を芳香族ヒドロキシン化合物と反応させることにより少なくとも1個のアリール基を有する炭酸エステル類を製造することができる。

本発明の方法において、原料として用いるアルキル基をもつ炭酸エステル類とは、少なくとも1個のアルキル基をエステル成分として分子内に有する炭酸エステル類をいい、ジアルキルエステル及びアルキルアリールエステル類を包含する。さらに具体的に説明すれば、アルキル基を2個有するエステル類の場合には、一般式 $\text{ROO}(\text{O})\text{OR}^1$

(R, R¹ はアルキル基、脂環族基、アラールキル

基を要わし、R, R¹ はそれぞれ同じでも異なつていてもよく、またRとR¹は結合して環を構成する成分であつてもよい。)で表わされる物質である。例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート及びプロピレンカーボネートなどを代表的に挙げることができる。これらの出発物質はエステル交換反応によつてモノアリールエステル化又はジアリールエステル化される。また、アルキル基1個を有する炭酸エステル類の場合には、そのアルキル基のみがエステル交換してアリール化されるが、このような出発物質は、一般式 $\text{ROO}(\text{O})\text{OR}^1$ (ここにRは前記と同じで、R¹は芳香族基である。)で表わされるもので、例えばメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、メチルナフチルカーボネート、エチルナフチルカーボネートなどを代表的に挙げることができる。

また、本発明の方法において前記の炭酸エス

ルと反応させるのに用いる芳香族ヒドロキシ化合物は、OH基が芳香族基の炭素原子と直接結合しているもので、該芳香族基は炭素環式又は複素環式の単環、多環又は融合多環のいずれでもよく、さらに単結合、二重結合、あるいは2個または多量の基によつて互いに結合された2個又はそれ以上の環式系(単環、多環又は融合多環)であつてもよい。さらに、これらの水素原子が他の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、ニトリル基等で置換されていてもよい。

このような芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、フェノール、オー及びパーナフトール、クレゾールの各異性体類、クミノールの各異性体類、クミルフェノールの各異性体類、ノトキソフェノールの各異性体類、ニトロフェノールの各異性体類、ベンゾルフェノールの各異性体類、クロロフェノールの各異性体類、ベンゼンスルホンフェノールの各異性体類、メチルフェノールの各異性体類、ヒドロキシビリジン及びヒドロキシ

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{ノンチレン})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$, $\text{CoO}_2\text{Ph}(\text{CO})_2$, $\text{Ni}-\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (ここに、 acac はアセチルアセトンキレート配位子を表わし、 Dac はアセチル基、 Bu はブチル基、 Et はエチル基である)などを挙げることができる。特に好ましい触媒は $\text{Li}(\text{acac})$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 及び $\text{Fe}(\text{acac})_3$ である。

これらの触媒の使用量は種類によつて多少異なるが、通常炭酸アルキルエステル1モルに対して、0.001~1モル、好ましくは0.005~0.25モルの範囲で用いられる。

本発明の触媒には、収率の向上その他反応を容易にする目的で、一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (ここに、 R^1 , R^2 及び R^3 はアルキル基、アリール基を表わし、それぞれ異なつていても同じでもよい) で示されるホスフィン類、キレート化試剤及びアルカリ金属ハロゲン化物、具体的には、例えば PPh_3 , PBu_3 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, PPH_3Me , PPH_3Me_2 , アセチルアセトン、エチレンジアミン、2,2'-ビビリジン、ソコウ酸ジエチル、ビリジン、1,2,3-トリ

キノリンの各異性体類等を挙げることができる。さらにまた、これらの芳香族基の水素が前記の置換基によつて1個又はそれ以上が置換された化合物も好適に使用できる。

本発明の方法において、上記炭酸エステル類を芳香族ヒドロキシ化合物と反応させるのに用いる触媒は、周期律表の副族金属の塩及び錯体、副族金属のアルカリ金属、遷移族金属、チタン族金属及び鉄族金属の錯体から選ばれた1種又は2種以上を組合せたものであつて、例えば $\text{Li}(\text{acac})$, $\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, CuCl , CuCl_2 , CuBr , CuBr_2 , CuI , CuI_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, オレイン酸銅, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cu}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$, AgNO_3 , AgBr , BiCl_3 , $\text{AgO}_2\text{H}_4\text{ClO}_4$, $\text{Ag}(\text{フルバレン})_3$, NO_2 , $[\text{AuCl}(\text{C}-\text{t}-\text{Bu})_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Cd}(\text{acac})_2$, Bu_2Cd , BuHgDac , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $\text{TiO}(\text{acac})_2$, $\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ti}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ti}-\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2]_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, ジルコノセン, フェロセン, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,

リアミノプロパン, グリシンアニオン, エチレンジアミン四酢酸, LiCl , LiBr , LiI , NaCl , KOI (ここに、 Me はメチル基、 Bu はブチル基、 Ph はフェニル基である。)などの少なくとも1種の共存下で行なうことができる。これらの物質は少量用いても有効であるが、通常触媒に対し同量程度ないし過剰に用いることが好ましい。またこれらは1種のみならず複数を組合せて添加することもできる。

本発明の方法において、触媒と共存物質の好ましい例としては、 $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{PPh}_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{PPh}_3-\text{LiCl}$, $\text{CuCl}-\text{LiCl}$, $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{LiCl}$, $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{PPh}_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{LiCl}$ などを代表的に挙げることができ、特に好ましい触媒-共存物質の組合せは $\text{Zr}(\text{acac})_4-\text{LiCl}$, $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{PPh}_3$ である。

本発明の方法において、上記触媒の存在下に反応させる炭酸アルキルエステルと芳香族ヒドロキシ化合物の使用割合は、アリールエステル化されるべきアルキルエステル基1個に対して1モル以

上の芳香族ヒドロキノン化合物が用いられ、例えばアルキルエステル基1個を有する炭酸エステルには、該ヒドロキノン化合物は通常等モル以上、2個のエステルには通常2モル以上を使用することが好ましく、充分過剰量を用いて反応系の触媒的作用を兼ねさせることもできる。

上記のように出発物質としての炭酸アルキルエステルは、アルキルエステル基を1個及び2個有するものを包含し、アルキルエステル基の少なくとも1個はアリールエステル基にエステル交換される物質で、炭酸ジアルキルエステルの場合には、炭酸アルキルアリールエステルが目的反応生成物として得られるが、このアルキルエステル基1個を有する炭酸エステルは、更にアリールエステル基にエステル交換される本発明の炭酸アルキルエステル出発物質でもあり、本発明においては該炭酸アルキルアリールエステルは、出発物質のときは少なくとも1個のアルキル基を有する炭酸アルキルエステルに、また目的反応生成物のときはアリール化された物質として少なくとも1個のアリール

基を有する炭酸アリールエステルの中に概念的に入れられるものである。

本発明の方法は、通常溶剤媒体中で実施するが、芳香族ヒドロキノン化合物を反応成分よりもはるかに過剰量用いて媒体に利用することが好都合である。もちろん、反応成分類に対して不活性で炭酸のエステル交換反応をさまたげない溶剤を媒体に使用することができる。このような溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状又は環状脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、ナフタレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチレンクロリド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類及び芳香族ハロゲン化合物、さらにケトン、アルデヒド類等が挙げられる。

また、本発明の方法に用いられる反応温度は、出発物質としての炭酸アルキルエステル及び芳香族ヒドロキノン化合物の用いられるそれぞれの物質により、更に用いられる触媒系の種類によつて異なるが、通常50〜350℃、好ましくは100〜

250℃の範囲である。また、反応は通常大気圧下で行なわれるが、必要に応じて加圧下又は減圧下で行なうこともできる。

また、本発明の方法においては、反応で遊離する脂肪族アルコール類を反応系から除去することが望ましいから、不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等を反応系に導入して該アルコール類を系外に搬出することが好都合であり、反応成分によつては反応系の温度より低い沸点を有する、例えば脂肪族炭化水素類を反応系に加えると有利な場合が多い。

本発明の反応時間は、反応の各種の条件によつて一概に決まらないが、数分〜数十時間、通常は1〜10時間である。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1


ジメチルカーボネート4 mmol (494 mg)、フエノール 5 mmol (2350 mg) 及び $Zr(acac)_3$

1 mmol (494 mg) を冷却管付き25 mlのナス型フラスコに入れ、常圧下に130℃の反応系温度で10時間反応させた。その結果、メチルフェニルカーボネート(MPC) 1.912 mmol (47.9 mg) 及びジフェニルカーボネート(DPC) 0.988 mmol (2.2 g) を得た。

実施例2〜15

実施例1と同様の反応を行なうが、その触媒量を変えた場合又は温度条件を変更した場合、及び実施例1と操作条件は全く同じであるが、触媒を次表に示す触媒・助触媒の添加剤に変更した場合の実験をまとめて下表第1欄に示す。なお、添加剤は、触媒 $Zr(acac)_3$ に対し等モル添加使用した。

表 1

実施例 番号	触媒 - 共存物質	MPO 収率%	DPO 収率%	注 記
2	Zr(acac) ₄	7.0	0	触媒量 0.025mmol 80~90℃ 160℃ 触媒系 のほか 実施例 1と同 じ
3	"	5.6	0	
4	"	27.8	0	
5	" - LiCl	31.4	0.8	
6	" - NaCl	24.5	0.4	
7	" - KCl	22.6	0.3	
8	" - PPh ₃	11.0	0	
9	" - PBu ₃	10.9	0	
10	" - Ph ₂ P(OH ₂)PPh ₃	15.2	0	
11	" - CuCl	37.8	0	
12	" - CuCl ₂	8.8	0	
13	" - H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	9.2	0	
14	" - EDTA	16.9	0	
15	" - 	20.3	0	

実施例 10

ジエチルカーボネート 1 mmol (372 重)、フエノール 2.5 mmol (2.35 重) 及び Zr(acac)₄ 1 mmol (494 重) を冷却管付き 2.5 ㎖ ナス型フラスコに入れ、130℃で4時間反応させたとする。エチルフェニルカーボネート 1.6 mmol (49.0 重) 及びジフェニルカーボネート 0.042 mmol (1.1 重) が得られた。

実施例 17

ジエチルカーボネートに代えてエチレンカーボネート 4 mmol (356 重) を用いた場合は実施例 10 と同一条件で反応を行ない、ジフェニルカーボネート 0.84 mmol (42 重) を得た。

実施例 16

フェノールに代えてp-タミルフェノール 2.5 mmol (5.3 重) を用いた場合は実施例 1 と同じ条件で反応を行ないメチル-p-タミルフェニルカーボネート 1.8 mmol (45 重) を得た。

比較例 1 ~ 8

実施例 1 に於いて、触媒を用いない場合及び触

媒としてルイスメを用いた場合は全く同様に操作して反応を行なった結果を下の表 2 に示す。

表 2

比較例 番号	触媒 (1 mmol)	結 果	
		MPO 重	DPO 重
1	なし	0	0
2	SnCl ₄	1.1	"
3	SnI ₂	5.0	"
4	BiCl ₃	0.7	"
5	TaCl ₅	6.4	"
6	TaCl ₄	0.3	"
7	WCl ₆	1.8	"
8	AlCl ₃	13.8	"

実施例 19 ~ 48

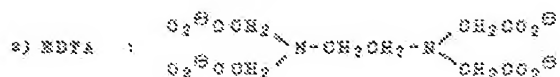
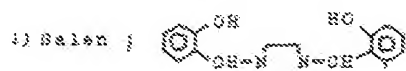
ジエチルカーボネートとフェノールを実施例 1 と同一の条件で反応させた。ただし、触媒のみを変えて下表に示す各種触媒系を用いた。なお触媒はそれぞれ 1 mmol 使用し、助触媒添加剤を第

3 表に示す。

表 3

実施例 番号	触媒 - 共存物質	MPO 収率%	DPO 収率%
19	Li(acac)	14.6	0.8
20	LiN(C ₄ H ₉) ₂	6.6	0
21	NaN(C ₄ H ₉) ₂	6.6	"
22	Na(acac)	8.5	"
23	Zn(acac) ₂	7.8	"
24	Gd(acac) ₃	10.4	"
25	Gd(C ₄ H ₉) ₃	8.8	"
26	Hg(C ₄ H ₉)OAc	12.0	"
27	Ph ₂ Hg	14.0	"
28	Ti(acac) ₃	8.8	"
29	Ti(π-C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂	14.8	"
30	ジエチルカル	20.0	3.0
31	Zr(acac) ₄ -CuCl-LiCl	38.0	4.5
32	CuCl	18.0	0

33	CuCl-LiCl	8.3	0
34	CuCl-PPh ₃	14.0	*
35	CuI	10.2	*
36	Cu(OAc) ₂	12.0	*
37	Cu(オレイン酸)	20.5	*
38	Cu(acac) ₃	15.4	*
39	Cu(OMe) ₂	26.0	*
40	AgBr	10.3	*
41	ピクリン酸Ag ⁺	13.0	*
42	Fe(acac) ₃	4.2	*
43	Fe(acac) ₃ -LiCl	16.6	*
44	Fe(acac) ₃ -PPh ₃	8.6	9.2
45	フエロセン	15.0	6.2
46	フエロセン-PPh ₃	18.0	8.5
47	Cu(Salen) ¹⁾	12.3	0
48	Ni(EDTA) ²⁾	10.6	*



実施例42

冷却管付き250mlナース型フラスコに、Zr(acac)₄ 1 mmol (498 mg)、フェノール 2.5 mmol (235.0 mg) 及びジフェニルメチルカーボネート 4 mmol (598 mg) を加え、135℃で4時間反応させ、ジフェニルカーボネート 1.524 mmol (収率 38.1 %) を得た。

反応温度を160℃で4時間、同じ反応を行なったところ、ジフェニルカーボネートが2.472 mmol (収率 61.8 %) 得られた。

実施例50～56

各種触媒 1 mmol (触媒的添加剤を添加した場合に、これも 1 mmol) の存在下に、フェニルメチルカーボネート 4 mmol (598 mg) とフェノール 2.5 mmol (235.0 mg) とを160℃で4時間反応させた。得られた結果を用いた触媒とともて下幾表4表にまとめて示す。

表 4

実施例No.	触媒 - 共存物質	DPC 収率(%)
50	Zr(acac) ₄ -PPh ₃	45.7
51	* - LiCl	38.9
52	* - NH ₂ (CH ₂)NH ₂	41.4
53	* - CuCl	58.4
54	Fe(acac) ₃ -PPh ₃	29.2
55	* - LiCl	24.3
56	Li(acac)	21.9